

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09194490 A**

(43) Date of publication of application: **29.07.97**

(51) Int. Cl.

**C07F 7/16**  
**B01J 23/84**  
**C07F 7/08**  
**C07F 7/12**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **08022111**

(22) Date of filing: **12.01.96**

(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAYAMA HIROSHI**  
**TSUMURA HIROSHI**  
**NAKANISHI TETSUO**  
**SATO YUKINORI**

**(54) PRODUCTION OF SILANES**

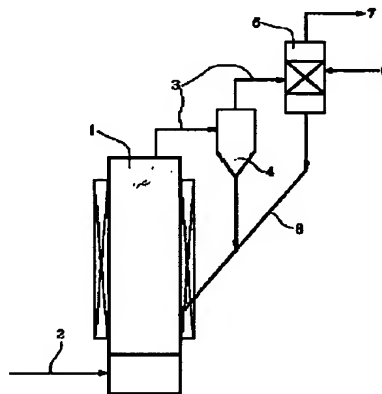
**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an (alkylhalo)silane capable of obtaining at a high production rate, a high selectivity and a high yield, and especially a dialkyldihalosilane at a good selectivity by using a direct synthetic method.

**SOLUTION:** This method for producing an (alkylhalo)silane expressed by the formula:  $R_nSiX_{4-n}$  [R is a 1-4C lower alkyl group; (n) is 0-4 integer; X is a halogen atom] by a direct reaction method using a fluidized layer-type reaction vessel 1 equipped with a raw material gas supplying pipe 2 and a product gas discharging pipe 3 and introducing a gas containing an alkylhalide from the raw material supplying pipe 2 after loading a contacting body containing metallic silicon powder and a copper catalyst into the fluidized layer-type reaction vessel 1, is to install a dust collecting machine next to the product gas discharging pipe 3 of the fluidized layer-type reaction vessel and a device for recirculating the collected contacting body powder into the reaction vessel 1, and also set a condition for supplying the raw material gas containing the alkylhalide so that the value of multiplying a

linear velocity of the supplied gas with a supplied gas density becomes in a range of 0.2-2kg/m<sup>2</sup>.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194490

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/16			C 0 7 F 7/16	
B 0 1 J 23/84			B 0 1 J 23/84	Z
C 0 7 F 7/08			C 0 7 F 7/08	B
7/12			7/12	F
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-22111

(22) 出願日 平成8年(1996)1月12日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町三丁目6番1号

(72) 発明者 中山 宏

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

(72) 発明者 津村 寛

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラン類の製造方法

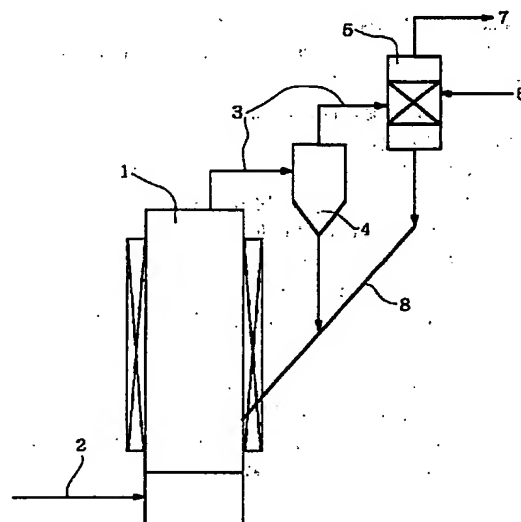
(57) 【要約】

【課題】 直接合成法を用いて、速い生成速度の下で高選択性、高収率でアルキルハロシラン類を得ることができ、特にジアルキルジハロシランを選択性良く製造できる(アルキルハロ)シラン類の製造方法を開発する。

【解決手段】 原料ガス供給管と生成ガス送出管とを備えた流動層型反応器を用い、該流動層反応器内に金属珪素粉末と銅触媒とを含む触体を仕込んだ後、原料ガス供給管からアルキルハライドを含む原料ガスを導入して直接合成法により下記一般式(1)

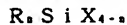
$$R_n Si X_{4-n} \quad (1)$$

(但し、式中Rは炭素数1～4の低級アルキル基、Xはハロゲン原子であり、nは0～4の整数である。)で示される(アルキルハロ)シラン類を製造する方法において、流動層型反応器の生成ガス送出管に集塵機を連設し、集塵した触体粉末を再び反応器に循環させる設備を設置すると共に、原料のアルキルハライド含有ガス供給条件を供給ガス線速と供給ガス密度とを乗じた値が0.2～2 kg/m<sup>2</sup>・secの範囲となるように設定する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガス供給管と生成ガス送出管とを備えた流動層型反応器を用い、該流動層型反応器内に金属\*



(但し、式中Rは炭素数1～4の低級アルキル基、Xはハロゲン原子であり、nは0～4の整数である。)で示されるシラン類を製造する方法において、流動層型反応器の生成ガス送出管に集塵機を連設し、集塵した触体粉末を再び反応器に循環させると共に、原料のアルキルハライド含有ガス供給条件を供給ガス線速と供給ガス密度とを乗じた値が0.2～2kg/m<sup>2</sup>・secの範囲となるように設定することを特徴とするシラン類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属珪素とアルキルハライドとを直接法により反応させ、速い生成速度でしかも高選択率かつ高収率で高品質の(アルキルハロ)シラン類を得ることができる(アルキルハロ)シラン類の製造方法に関する。

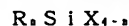
## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、アルキルハロシランの合成法に関しては、米国特許第2380995号において、ロコウが銅触媒による金属珪素とアルキルハライドとの直接合成法を開示して以来、銅触媒の存在下で用いる種々の助触媒に関するもの、銅触媒とその処理に関するもの、金属珪素に関するもの、反応装置に関するものなど様々な研究成果が報告されている。

【0003】この場合、上記直接合成法は、金属珪素に銅触媒及び助触媒を添加した触体を活性化した後、これにアルキルハライドを導入し、これらを直接気固接触させることによってアルキルハロシランを得る方法であり、工業的には流動層型反応器を用いて行なわれる。

【0004】更に、アルキルハロシランの直接合成法にて生成するアルキルハロシラン類の中では、ジアルキルジハロシランがシリコーン樹脂の原料として数多くの用途があるため工業的に最も重要であり、最も広範囲に利用されている。このジアルキルジハロシランの生産性を向上させるためには、アルキルハロシラン類の生成速度とジアルキルジハロシランの選択性との両方を向上させる必要がある。

【0005】しかしながら、上記のアルキルハロシラン類の生成反応は、発熱反応であるために生成速度の上昇と共に局所的に温度の高い部位が生じ、触体中の触媒粒子のシントリング、偏析、触媒の失活、アルキルハライド及びアルキルハロシランの分解、不純物カーボンの蓄積等の不具合を招くと共に、選択性の悪化、収率の低下といった問題を生じる。このため、当業者は、ジアルキ



\*珪素粉末と銅触媒とを含む触体を仕込んだ後、原料ガス供給管からアルキルハライドを含む原料ガスを導入して直接合成法により下記一般式(1)

## (1)

ルジハロシランの選択性維持、反応継続のために遅い生成速度の下で操業しなければならなかった。

【0006】ところで、特公平1-40035号公報には、アルキルハロシランの直接合成法におけるアルキルハライドの導入量は反応器内触体の床を流動化するのに十分な流量以上であればよいことが記載されている。更に、特開平1-66439号公報にも同様にアルキルハライドの導入量は、反応器内の触体を流動化するのに十分なガス量であればよいことが記載されている。しかし、反応器内触体が流動化する程度の低い流速では、気固間伝熱が不十分なため選択性の悪化、収率の低下といった問題が生じ、反応の継続運転が困難になるという欠点があった。

【0007】一方、特開昭51-8219号公報には、反応器内へのアルキルハライドを含む原料ガスの導入量を反応器内空塔線速にして20～80cm/secとすることにより、反応触体の凝集、反応器壁/分散板への付着が防止されると共に、局所的な発熱が回避され、ジアルキルジハロシランの選択性が向上すると記載されている。しかし、流速を向上させると、終末速度を越えた微粉末が飛沫同伴され、反応器系外に排出されてしまう。この微粉末は、反応に寄与する表面積が大きいため、系外排出により有効反応面積が減少することとなる。また、粒径の細かい微粉末は、粒子間の伝熱が良好であり、反応器内温度をより均一にする働きを持っている。従って、微粉末の排出は反応器内温度の偏在を招き、結果として反応速度の低下、選択性の悪化、収率の低下といった問題が生じる。

【0008】このように従来の方法はいずれも欠点を有しており、効率良くアルキルハロシラン類を製造することができる方法の開発が望まれている。

【0009】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、速い生成速度の下でしかも高選択性、高収率で高品質のジアルキルジハロシラン等の(アルキルハロ)シラン類を得ることができる(アルキルハロ)シラン類の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、原料ガス供給管と生成ガス送出管とを備えた流動層型反応器を用い、該流動層型反応器内に金属珪素粉末と銅触媒とを含む触体を仕込んだ後、原料ガス供給管からアルキルハライドを含む原料ガスを導入して直接合成法により下記一般式(1)

## (1)

(但し、式中Rは炭素数1～4の低級アルキル基、Xはハロゲン原子であり、nは0～4の整数である。)で示される(アルキルハロ)シラン類を製造する方法において、原料ガス供給管と生成ガス送出管とを備えた流動層型反応器の生成ガス送出管に集塵機を連設し、集塵した触体粉末を再び反応器に循環させると共に、原料のアルキルハライド含有ガス供給条件を供給ガス線速と供給ガス密度とを乗じた値が0.2～2kg/m<sup>2</sup>・secの範囲となるように設定することにより、上記直接合成法を用いて、速い生成速度の下でしかも高選択性、高収率で高品質のジアルキルジハロシラン等の(アルキルハロ)シラン類を得ることができ、特にジアルキルジハロシランを選択性良く製造できることを知見し、本発明をなすに至った。

【0011】従って、本発明は、原料ガス供給管と生成ガス送出管とを備えた流動層型反応器を用い、該流動層

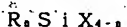


(但し、式中Rは炭素数1～4の低級アルキル基、Xはハロゲン原子であり、nは0～4の整数である。)で示される(アルキルハロ)シラン類を製造する方法であり、特に前記流動層型反応器の生成ガス送出管に集塵機を連設し、集塵した触体粉末を再び反応器に循環させると共に、原料のアルキルハライドガス供給条件を特定条件に設定するものである。

【0013】ここで、本発明に使用する金属珪素粉末は、通常珪素の純度が97重量%以上、特に純度が98重量%以上のものが好ましく使用される。また、金属珪素粉末の平均粒径は10～500μm、特に20～150μmの範囲が好適である。

【0014】また、銅触媒としては、例えば粒状銅粉末、フレーク状銅等の単体銅、Cu-Zn、Cu-Si、Cu-Sb等の銅合金、酸化第一銅、酸化第二銅、ハロゲン化銅等の銅化合物など種々の形態のものを用いることができる。

【0015】これら銅触媒の配合量は、金属珪素粉末100部(重量部、以下同様)に対して銅に換算して1～※



(但し、式中Rは炭素数1～4の低級アルキル基、Xはハロゲン原子であり、nは0～4の整数である。)で示される(アルキルハロ)シラン類を製造するものである。

【0020】上記式(1)において、Rは炭素数1～4の低級アルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。Xはハロゲン原子であり、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。

【0021】次に、本発明方法で用いる製造装置は、原料ガス供給管と生成ガス送出管とを備えた流動層型反応器を主体とし、この生成ガス送出管に集塵機を連設し、集塵した触体粉末を再び反応器に循環させる設備が設置

\* 反応器内に金属珪素粉末と銅触媒とを含む触体を仕込んだ後、原料ガス供給管からアルキルハライドを含む原料ガスを導入して直接合成法により上記一般式(1)で示される(アルキルハロ)シラン類を製造する方法において、流動層型反応器の生成ガス送出管に集塵機を連設し、集塵した触体粉末を再び反応器に循環させると共に、原料のアルキルハライド含有ガス供給条件を供給ガス線速と供給ガス密度とを乗じた値が0.2～2kg/m<sup>2</sup>・secの範囲となるように設定することとを特徴とする(アルキルハロ)シラン類の製造方法を提供する。

【0012】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の(アルキルハロ)シラン類の製造方法は、原料ガス供給管と生成ガス送出管とを備えた流動層型反応器内に金属珪素粉末と銅触媒とを含む触体を仕込んだ後、原料ガス供給管からアルキルハライドを含む原料ガスを導入して直接合成法により下記一般式(1)



※10部、特に2～8部とすることが好ましい。

【0016】また、銅触媒と共に公知の方法に基づいて亜鉛、アンチモン、錫等の反応促進剤を添加してもよい。なお、これら反応促進剤の添加量は、通常量とすることができる。

【0017】更に、原料として使用するアルキルハライドとしては、具体的に塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、臭化エチル等を例示することができるが、この中では塩化メチルが工業的に最も有用であり、この塩化メチルを用いて製造されるジメチルジクロロシランは、多くのシリコン樹脂の原料として数多くの用途がある。

【0018】なお、上記原料のアルキルハライドは、予め昇温し、ガス化した後、流動層型反応器へ送入することが望ましい。この場合、アルキルハライドガス単独で使用しても良いし、不活性ガスとの混合ガスとして使用しても良い。なお、不活性ガスとしては、例えば窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等が挙げられる。

【0019】本発明では、このような原料から下記一般式(1)



されたもので、このような装置を使用することにより、供給ガスにより飛沫同伴される微粉末が集塵機により捕捉され、デップレーグ等を介して反応器内に循環するので、効率良く(アルキルハロ)シラン類を製造することができる。

【0022】具体的には、図1に示すような製造装置を好適に使用することができる。即ち、この製造装置は、流動層型反応器1を具備するもので、この流動層型反応器1は原料ガス供給管2及び生成ガス送出管3を備え、更に、生成ガス供給管3に集塵機としてのサイクロン4とフィルター5が連結され、このフィルター5にはフィルター洗浄用ガス供給管6と生成ガス排出管7が備えられている。また、サイクロン4、フィルター5と流動層型

反応器1の下部との間はそれぞれ回収微粉末送入管8で連結されている。

【0023】この場合、集塵機としては、集塵効率の高いもの程好適であり、特に集塵効率98%以上の集塵能力を持つものが好ましく使用される。このような集塵機として具体的には、サイクロンが好適に使用される。

【0024】また、集塵機としてサイクロンを用いる場合には、サイクロンの後方(下流側)に焼結金属フィルター等のフィルターを設置することにより、微粉末の系外排出による金属珪素のロス等の不利をより軽減することができ、更に有利である。

【0025】本発明方法を利用してこの製造装置で(アルキルハロ)シラン類を製造するには、例えば上記金属珪素粉末と銅触媒を含む触体を流動層型反応器1に仕込むと共に、原料ガス供給管2から不活性ガスを導入して触体の流動化を開始する。次いで、流動層型反応器1を加熱し、触体を所定の温度に加熱した後、一定時間触体の流動化を継続することにより、触体への触媒活性化を行う。その後、原料ガス供給管2からアルキルハライドを流動層型反応器1に導入し、触体との気-固接触反応により(アルキルハロ)シラン類を製造する。生成ガスは生成ガス送出管3から送出され、サイクロン4及びフィルター5を通過して生成ガス排出管から排出されるが、この際、供給ガスにより飛沫同伴される触体微粉末は、サイクロン4及びフィルター5により捕捉され、デッブレイグ等を介して回収微粉末送入管8から流動層型反応器1内に送入、循環するものである。

【0026】本発明では、原料ガス供給管2から供給される原料ガスのアルキルハライド含有ガスの供給ガス線速と供給ガス密度との積を $0.2 \sim 2 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ 、特に $0.25 \sim 1.5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ の範囲とすることが必要である。供給ガス線速と供給ガス密度の積が $0.2 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ 未満では、速い生成速度の下で高選択性をあげることができず、 $2 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ を越えると圧縮機の容量が大きくなり過ぎたり、\*

$$T/D = \frac{\text{生成有効アルキルハロシラン中のアルキルトリハロシランの重量(kg)}}{\text{生成有効アルキルハロシラン中のジアルキルジハロシランの重量(kg)}}$$

$$\text{アルキルハロシランの生成速度} = \frac{\text{有効アルキルハロシランの重量(kg)}}{\text{金属珪素の重量(ton) \cdot 時間(hr)}}$$

【0032】〔実施例1〕図1に示したような集塵設備を有する直径80mm、高さ1150mmのカーボンスチール製の流動層型反応器1に原料ガス供給管2から窒素ガスを導入し、反応器内温度を280℃まで上げた。この流動層型反応器1に平均粒径60μmの工業グレードの金属珪素粉を100部、金属銅粉、金属アンチモン粉及び金属亜鉛粉よりなる混合物2.7部を仕込み、2時間放置した後、反応器内に原料ガス供給管2から塩化メチルと不活性ガスからなる混合ガスを導入し、反応温度を290℃とした。サイクロン4及びフィルター5を稼働させ、フィルター洗浄用ガス供給管6から窒素ガス

\*集塵機も過大なものとなるため、設備上好ましくない。

また、供給ガス密度は、ガス組成、温度及び圧力により制御可能であるが、アルキルハロシラン類の直接合成法における反応温度は公知のとおり250～350℃とすることが好ましく、この温度範囲内で圧力を調整することにより供給ガス密度を制御することが好ましい。

【0027】なお、上記範囲において、供給ガス線速は $0.05 \sim 1.5 \text{ m/sec}$ 、特に $0.1 \sim 0.8 \text{ m/sec}$ の範囲であることが好ましく、供給ガス密度は $1.1 \sim 11 \text{ kg/m}^3$ 、特に $1.6 \sim 5.4 \text{ kg/m}^3$ の範囲であることが好ましい。

【0028】更に、本発明では、供給ガス中のアルキルハライド濃度を管理することにより反応速度を $50 \sim 1000 \text{ kg/t} \cdot \text{hr}$ とすることが望ましく、反応速度が $50 \text{ kg/t} \cdot \text{hr}$ 未満では生産上効率が悪くなり、 $1000 \text{ kg/t} \cdot \text{hr}$ を超えるとアルキルハライドの分解等により、ジアルキルジハロシランの選択性が低下する場合がある。

【0029】

【発明の効果】本発明の(アルキルハロ)シラン類の製造方法によれば、速い生成速度の下で、しかも高選択性、高収率で高品質のジアルキルジハロシラン等の(アルキルハロ)シラン類を得ることができる。

【0030】

〔実施例〕以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。また、各例中で標記した語は以下のように定義される。

D: 生成有効アルキルハロシラン中のジアルキルジハロシランの重量パーセント

T: 生成有効アルキルハロシラン中のアルキルトリハロシランの重量パーセント

【0031】

【数1】

を供給して反応を進めた。

【0033】反応開始後、供給ガス空塔線速( $\rho$ )を $0.141 \text{ m/sec}$ 、供給ガス密度( $\nu$ )を $1.62 \text{ kg/m}^3$ に制御した(供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積( $\rho\nu$ )= $0.228 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ )。また、供給ガス中のアルキルハライド濃度を管理することにより、反応速度を $138 \text{ kg/t} \cdot \text{hr}$ に管理した。仕込んだ金属珪素の10重量%が消費されたところで反応を停止した。

【0034】金属珪素20%消費時における生成物の組成は、生成した有効メチルクロロシランに対してジメチ

ルジクロロシラン(D)が91.1重量%、メチルトリクロロシラン(T)が4.5重量%であった。 $T/D$ は0.0494であった。

【0035】〔実施例2〕実施例1と同様に反応容器内に原料を供給して反応開始後、供給ガス空塔線速を0.07m/sec、供給ガス密度を3.61kg/m<sup>3</sup>に制御した(供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積=0.253kg/m<sup>2</sup>・sec)。また、供給ガス中のアルキルハライド濃度を管理することにより、反応速度を300kg/t・hrに管理した。仕込んだ金属珪素の20重量%が消費されたところで反応を停止した。

【0036】金属珪素20%消費時における生成物の組成は、生成した有効メチルクロロシランに対してジメチルジクロロシランが90.5重量%、メチルトリクロロシランが4.8重量%であった。 $T/D$ は0.0530であった。

【0037】〔実施例3〕実施例1と同様に反応容器内に原料を供給して反応開始後、供給ガス空塔線速を0.135m/sec、供給ガス密度を1.92kg/m<sup>3</sup>に制御した(供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積=0.259kg/m<sup>2</sup>・sec)。また、供給ガス中のアルキルハライド濃度を管理することにより、反応速度を480kg/t・hrに管理した。仕込んだ金属珪素の20重量%が消費されたところで反応を停止した。

【0038】金属珪素20%消費時における生成物の組成は、生成した有効メチルクロロシランに対してジメチルジクロロシランが91.2重量%、メチルトリクロロシランが4.4重量%であった。 $T/D$ は0.0482であった。

【0039】〔実施例4〕実施例1と同様に反応容器内に原料を供給して反応開始後、供給ガス空塔線速を0.135m/sec、供給ガス密度を2.14kg/m<sup>3</sup>に制御した(供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積=0.289kg/m<sup>2</sup>・sec)。また、供給ガス中のアルキルハライド濃度を管理することにより、反応速度を720kg/t・hrに管理した。仕込んだ金属珪素の20重量%が消費されたところで反応を停止した。

【0040】金属珪素20%消費時における生成物の組成は、生成した有効メチルクロロシランに対してジメチルジクロロシランが92.2重量%、メチルトリクロロシランが3.8重量%であった。 $T/D$ は0.0412であった。

【0041】〔比較例1〕実施例1と同様に反応容器内に原料を供給して反応開始後、供給ガス空塔線速を0.045m/sec、供給ガス密度を1.31kg/m<sup>3</sup>に制御した(供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積=0.059kg/m<sup>2</sup>・sec)。また、供給ガス中のアルキルハライド濃度を管理することにより、反応速度を278kg/t・hrに管理した。仕込んだ金属珪素の20重量%が消費されたところで反応を停止した。

【0042】金属珪素20%消費時における生成物の組成は、生成した有効メチルクロロシランに対してジメチルジクロロシランが85.5重量%、メチルトリクロロシランが8.2重量%であった。 $T/D$ は0.0960であった。

【0043】〔比較例2〕実施例1と同様に反応容器内に原料を供給して反応開始後、供給ガス空塔線速を0.045m/sec、供給ガス密度を1.80kg/m<sup>3</sup>に制御した(供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積=0.081kg/m<sup>2</sup>・sec)。また、供給ガス中のアルキルハライド濃度を管理することにより、反応速度を308kg/t・hrに管理した。仕込んだ金属珪素の20重量%が消費されたところで反応を停止した。

【0044】金属珪素20%消費時における生成物の組成は、生成した有効メチルクロロシランに対してジメチルジクロロシランが87.5重量%、メチルトリクロロシランが6.9重量%であった。 $T/D$ は0.0789であった。

【0045】〔比較例3〕実施例1と同様に反応容器内に原料を供給して反応開始後、供給ガス空塔線速を0.07m/sec、供給ガス密度を1.31kg/m<sup>3</sup>に制御した(供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積=0.092kg/m<sup>2</sup>・sec)。また、供給ガス中のアルキルハライド濃度を管理することにより、反応速度を338kg/t・hrに管理した。仕込んだ金属珪素の20重量%が消費されたところで反応を停止した。

【0046】金属珪素20%消費時における生成物の組成は、生成した有効メチルクロロシランに対してジメチルジクロロシランが87.2重量%、メチルトリクロロシランが6.8重量%であった。 $T/D$ は0.0780であった。

【0047】〔比較例4〕実施例1と同様に反応容器内に原料を供給して反応開始後、供給ガス空塔線速を0.135m/sec、供給ガス密度を1.20kg/m<sup>3</sup>に制御した(供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積=0.162kg/m<sup>2</sup>・sec)。また、供給ガス中のアルキルハライド濃度を管理することにより、反応速度を420kg/t・hrに管理した。仕込んだ金属珪素の20重量%が消費されたところで反応を停止した。

【0048】金属珪素20%消費時における生成物の組成は、生成した有効メチルクロロシランに対してジメチルジクロロシランが88.5重量%、メチルトリクロロシランが6.3重量%であった。 $T/D$ は0.0712であった。

【0049】〔比較例5〕実施例1の反応器から集塵設備を取り外す以外は実施例1と同様に反応容器内に原料を供給して反応開始後、供給ガス空塔線速を0.135m/sec、供給ガス密度を1.91kg/m<sup>3</sup>に制御した(供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積=0.258kg/m<sup>2</sup>・sec)。また、供給ガス中のアルキル

ハライド濃度を管理したが、反応速度は84 kg/t・hrしか出なかった。仕込んだ金属珪素の2.0重量%が消費されたところで反応を停止した。

【0050】金属珪素2.0%消費時における生成物の組成は、生成した有効メチルクロロシランに対してジメチルジクロロシランが84.3重量%、メチルトリクロロシランが9.5重量%であった。T/Dは0.113であった。

【0051】上記実施例、比較例の結果は表1に示すと\*

\*おりであり、表1の結果より、反応器に集塵設備を備え、飛散粉を反応器内に循環させることにより、反応性が著しく向上する上、供給ガス空塔線速と供給ガス密度の積を本発明範囲内とすることにより、速い反応速度の下で高選択率でジメチルジクロロシランが得られることがわかった。

【0052】

【表1】

	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
供給ガス密度 (kg/m <sup>3</sup> ) (ρ)	1.62	3.61	1.92	2.14	1.31	1.80	1.31	1.20	1.91
供給ガス空塔線速 (m/sec) (φ)	0.141	0.07	0.135	0.135	0.045	0.045	0.07	0.135	0.135
供給ガス空塔線速 × 供給ガス密度 (kg/m <sup>3</sup> sec) (ω)	0.228	0.253	0.259	0.289	0.059	0.081	0.0917	0.162	0.258
集 塵 設 備	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	無し
アルキルハロシラン生成速度 (kg/t・hr)	188	300	480	720	278	308	338	420	84
D (重量%)	91.1	90.6	91.2	92.2	85.5	87.5	87.2	88.5	84.3
T (重量%)	4.5	4.8	4.4	3.8	8.2	6.9	6.8	6.3	9.5
T/D	0.0494	0.053	0.0482	0.0412	0.0960	0.0789	0.0780	0.0712	0.113

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法で使用する製造装置の概略図である。

【図2】実施例及び比較例の製造法における製造条件と生成物質との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 流動層型反応器

2 原料ガス供給管

3 生成ガス送出管

4 サイクロン

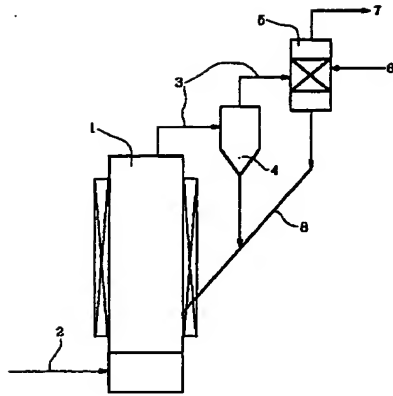
5 フィルター

6 フィルター洗浄用ガス供給管

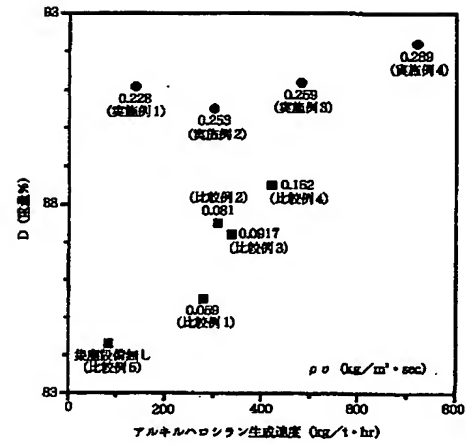
7 生成ガス排出管

40 8 回収微粉末送入管

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中西 鉄雄  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 佐藤 行徳  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化  
学工業株式会社群馬事業所内